

УДК 544.6.076

Реализация прямой конверсии твердых углеводородов в топливной ячейке со свободным электролитом из расплава карбонатов

М.Р. Предтеченский, Ю.Д. Варламов, С.Н. Ульянкин, Ю.Д. Дубов

Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск

E-mail: varlamov@itp.nsc.ru

Исследовались электрофизические характеристики топливной ячейки со свободным электролитом из расплава карбонатов, обеспечивающей реализацию прямого электрохимического окисления дисперсных углеводородов. В качестве топлива использовались образцы графита, антрацита и длиннопламенного угля. Получены данные, позволяющие охарактеризовать влияние температуры электролита, типа и дисперсности топлив, а также состава смеси газов реагентов на значения функциональных параметров топливной ячейки. Отмечена корреляция удельных характеристик топливной ячейки с содержанием водорода в топливном материале. Максимальные значения плотности тока достигнуты для длиннопламенного угля с высоким содержанием водорода. Для дисперсных образцов топлив отмечено влияние потерь на межчастичных контактах на величину напряжения, генерируемого ячейкой. Показано, что максимальное значение напряжения разомкнутой цепи ячейки достигается при стехиометрическом соотношении кислорода и углекислого газа в смеси, подаваемой в катод. Однако максимальные значения плотности тока получены при пониженных значениях концентрации углекислого газа. Даже при нулевом содержании углекислого газа изменение поляризации катода ниже значений, соответствующих стехиометрическому составу смеси. Высказано предположение о взаимозависимости процессов, протекающих в катодном и анодном узлах топливной ячейки. На модельном образце топливной ячейки при использовании дисперсного угля в качестве топлива достигнуты значения плотности тока 140 mA/cm^2 и удельной мощности 70 mW/cm^2 .

Ключевые слова: топливные элементы, расплав карбонатов, электрохимическое окисление, твердые углеводороды.

ВВЕДЕНИЕ

Топливные элементы (ТЭ), обеспечивающие непосредственное преобразование химической энергии твердого топлива в электроэнергию, занимают особое место в ряду развиваемых классов электрохимических генераторов. В данном типе топливных элементов электрическая энергия генерируется в процессе электрохимической реакции, подобной реакции горения углерода $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$ [1, 2]. В соответствии с термодинамикой [3, 4], эффективность (КПД) конверсии топлива $\eta = \Delta G/\Delta H$ определяется отношением свободной энергии $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, как максимальной энергии, которая может быть преобразована в электроэнергию, к энтальпии реакции ΔH , как общей энергии, запасенной в топливе. При использо-

вании твердого топлива с образованием газа, как продукта полного окисления углерода, изменение энтропии ΔS мало [1, 2]. Это означает, что теоретический предел эффективности данного класса топливных элементов $\eta = 1 - (T\Delta S/\Delta H)$ приближается к 100 %, что превышает КПД топливных элементов, работающих на водороде (80 %), и несопоставимо выше КПД традиционных угольных ТЭЦ.

Первая конструкция топливной батареи, в которой в качестве топлива использовался обогащенный кокс, зарегистрирована еще в 1896 году [5]. Обзор последующих этапов развития исследований по созданию топливных ячеек, работающих на твердом топливе, приведен в работах [6, 7]. Рассмотрены варианты реализации электрохимического окисления твердого углерода в различной его форме, приведены данные по характеристикам топливных ячеек и используемым комбинациям материалов твердый углерод–электролит. Однако практического развития данные разработки не получили. Активизация исследований в этой области произошла в последние годы [1, 2, 8], что, по-видимому, обусловлено нарастающим вниманием к альтернативным технологиям производства электроэнергии. Определенную роль сыграли также успехи, достигнутые в области создания топливных элементов, работающих на газе, включая решение целого ряда материаловедческих задач [1, 4, 9]. В публикациях последних лет [1, 2, 10–15] продемонстрирована возможность достижения 80 % значения КПД, что, наряду с высокими удельными характеристиками, является принципиальным фактором, обосновывающим перспективы практического внедрения данного класса топливных элементов.

По типу используемого электролита известные конструктивные решения топливных элементов, работающих на твердом топливе, могут быть условно разделены на три группы. Это топливные элементы с твердым электролитом [2, 8, 10, 11], которые почти полностью копируют конструкцию водородного ТЭ с применением сложных схем организации процессов переноса между поверхностью твердых углеводородов и границей электролита. Достигнутые в настоящее время удельные характеристики данных конструкций невысоки. Наилучшие результаты (до 100 мВт/см² по удельной мощности) достигнуты для топливных элементов с электролитами из расплавов гидрооксидов и карбонатов [1, 2, 12–15]. Выбор гидрооксидов обусловлен их высокой ионной проводимостью и электрохимической активностью по отношению к углероду. Существенным недостатком ТЭ с данным электролитом является его карбонизация в присутствии диоксида углерода, приводящая к изменению состава электролита и, как следствие, изменению свойств [1, 12, 13].

Этого недостатка лишены топливные элементы на расплаве карбонатов [1, 14, 15]. В разрабатываемых конструкциях топливных ячеек используются технические решения, ранее применявшиеся в водородных топливных элементах. Но в отличие от устройств, работающих на водороде, в конструкциях с твердым топливом анодный токовый коллектор находится в контакте не с газом, а с электролитом, содержащим частицы топлива. Однако в известных публикациях особенности электрохимических процессов, связанные с выделением газов как продуктов реакций, на данном этапе не рассматривались. Несмотря на то, что авторами обсуждалась возможность использования в качестве топлива угля и других твердых углеводородов, тем не менее, демонстрировались результаты, полученные с применением чистого углерода в различных его формах (графит, сажа и т. п.). Хотя эти материалы и являются продуктами переработки природных углеводородов, их применение в качестве сырья для энергетики представляется экономически неоправданным.

В настоящей работе объектом исследования послужило схемное решение топливной ячейки со свободным электролитом из расплава карбонатов, обеспечивающее реализацию прямого электрохимического окисления твердых углеводородов. Основной акцент сделан на выполнении исследований, демонстрирующих возможность использования дисперсного угля в качестве топлива. Анализировались поляризационные характеристики катодного и анодного узлов топливной ячейки при варьировании типа и дисперсности топлива, рабочей температуры электролита, состава газовой смеси и электрической нагрузки. Проведены испытания модельной ячейки.

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

На рис. 1 приведена упрощенная схема топливной ячейки, поясняющая конструктивное исполнение основных ее элементов и условия проведения экспериментов по измерению ее характеристик. Анодный и катодный узлы топливной ячейки погружались в ванну, заполненную электролитом. В качестве электролита использовался расплав карбонатов эвтектического состава 38 % Li_2CO_3 и 62 % K_2CO_3 . Такой состав характеризуется минимальной температурой плавления [14–17], обеспечивая возможность реализации рабочих условий в требуемом интервале температур 700–750 °С.

С целью обеспечения однозначности в оценке удельных характеристик топливной ячейки (плотности тока и удельной мощности) в экспериментах использовалась коаксиальная конструкция катодного и анодного узлов, взаимное расположение которых показано на рис. 1. В известных конструкциях топливных элементов на расплаве карбонатов (см. например [1, 9, 18, 19]) основным элементом катодного узла является проницаемая перегородка, разделяющая газовую среду и электролит. В настоящей работе использовано простое конструктивное решение, рассмотренное в работах [20, 21]. Катодный узел представлял собой коаксиальный контейнер высотой 60 мм и внутренним диаметром 18 мм. Внутренняя (рабочая) поверхность контейнера, обращенная к анодному узлу, изготавливалась из нержавеющей сетки, покрытой слоем никеля. Через объем контейнера продувалась смесь кислорода с углекислым газом при варьируемом избыточном давлении. Напуск и отвод газов реагентов осуществлялся через трубки, расположенные на торцевой поверхности контейнера. Предварительно, в погруженном состоянии, проводилось окисление слоя никеля путем отжига сетки в атмосфере кислорода при температуре 750 °С.

В рассмотренном схемном решении сетка выполняла следующие функции. Ее несущая часть из нержавеющей стали обеспечивала жесткость конструкции и играла роль токового коллектора. Слой оксида никеля, формируемый в присутствии ионов лития, являлся катализатором [1, 18, 22], обеспечивающим условия протека-

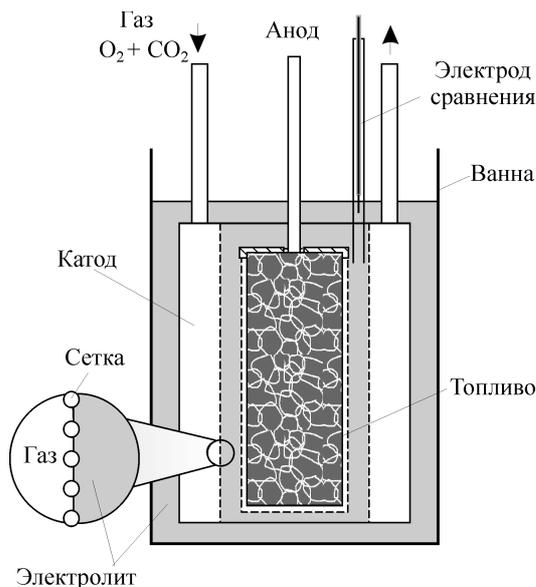
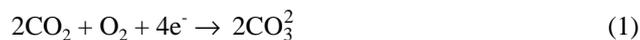


Рис. 1. Схема топливной ячейки.

ния катодных реакций. Избыточное давление газа с внутренней стороны и силы поверхностного натяжения электролита с другой позволяли удерживать границу газ–электролит на поверхности сетки и препятствовали как протеканию электролита внутрь контейнера, так и выходу газа в электролит. При этом на ячейках сетки образовывался мениск, формирующий тройную границу (материал сетки–электролит–газовая смесь), на которой и протекает электрохимическая реакция [9, 18, 22]



с образованием ионов, поступающих в электролит. В экспериментах использовалась сетка из нержавеющей стали 12Х18Н9Т полотняного переплетения П-100 с диаметром утка 0,16 мм и диаметром основы 0,2 мм. Ячейки в свету отсутствовали. Толщина никелевого покрытия составляла величину около 10 микрометров. Избыточное давление смеси газов реагентов поддерживалось на уровне 700 мм водяного столба. При снижении давления до 150 мм водяного столба изменение поляризационных характеристик катодного узла не превышало 10 %.

Анодный узел также выполнен в виде контейнера цилиндрической формы высотой 60 мм и диаметром 12 мм, стенки которого изготавливались из никелевой сетки. Контейнер заполнялся дисперсным топливом и погружался в электролит. Сетка из никеля обеспечивала удержание частиц топлива и отвод газов, образующихся в процессе электрохимического окисления топлива, а также исполняла роль токового коллектора. При используемых размерах контейнеров толщина слоя электролита, заполняющего пространство между рабочими поверхностями катодного и анодного узлов, составляла 3 мм.

В качестве топлива в экспериментах использовались антрацит и длиннопламенный уголь марки ДСШ. Подготовка дисперсных образцов включала измельчение материалов с последующим просеиванием через калиброванные сита. Характерный размер используемых частиц топлива составлял 0,9 и 2,7 мм. Результаты измерений характеристик анодного узла с дисперсным топливом сопоставлялись с данными, полученными для монолитных образцов. Монолитные электроды из графита и антрацита изготавливались в виде цилиндров тех же размеров, что и сетчатый контейнер.

Ванна с топливной ячейкой размещалась в цилиндрической печи. Контроль температуры электролита осуществлялся с помощью хромель-алюмелевой термопары. Формирование парциального состава и подача смеси газов реагентов (кислород и углекислый газ) производилась через регуляторы расхода газов Bronkhorst серии EL–FLOW, которые обеспечивали вариацию и поддержание расхода в диапазонах от 0 до 50 см³/мин и от 0 до 200 см³/мин с точностью ± 0,5 % плюс ± 0,1 % от полной шкалы. Соотношение газов в смеси определялось параметром $Q(\text{CO}_2)/Q(\text{O}_2)$, где $Q(\text{CO}_2)$ — расход углекислого газа, $Q(\text{O}_2)$ — расход кислорода. Суммарный расход смеси $Q = Q(\text{CO}_2) + Q(\text{O}_2)$, пропускаемый через катодный контейнер, поддерживался постоянным. В качестве базового состава смеси кислорода и углекислого газа выбиралось стехиометрическое соотношение компонентов в соответствии с реакцией (1) и составляло величину $Q(\text{CO}_2)/Q(\text{O}_2) = 2$.

Измерение вольтамперных характеристик (ВАХ) топливной ячейки и поляризационных зависимостей $\varphi(j)$ анодного и катодного узлов ячейки осуществлялось с помощью потенциостата в режиме развертки по току. Измерение поляризации $\varphi(j) = E(j) - E_0$ анодного и катодного узлов топливной ячейки производилось относительно платинового электрода сравнения с контролируемой газовой атмосферой (O_2/CO_2). Здесь E_0 — значение потенциала анодного или катодного узла,

измеренного относительно электрода сравнения при разомкнутой цепи топливной ячейки, а $E(j)$ — потенциал анодного или катодного узла, измеренный при протекании через ячейку электрического тока плотностью j . При реализации измерений в режиме развертки по току учитывалась длительность релаксационного установления поляризаций анодного и катодного узлов топливной ячейки, которая составляла единицы и даже десятки минут.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Эффективность работы топливной ячейки характеризуется изменением напряжения на ячейке при подключении нагрузки и достигаемыми значениями плотности тока, которые определяют удельную мощность, генерируемую ячейкой. С целью выделения факторов, определяющих параметры топливных ячеек с прямым электрохимическим окислением твердых углеводородов, были выполнены экспериментальные исследования поляризационных характеристик катодного и анодного узлов при варьировании типа и дисперсности топлива, рабочей температуры электролита, состава газовой смеси и электрической нагрузки.

2.1. Анодный узел топливной ячейки

На рис. 2 представлены результаты измерений поляризации анодного узла топливной ячейки как функции плотности тока, протекающего через ячейку (поляризационная зависимость). В качестве примера рассмотрены данные, полученные для монолитного антрацита и образца дисперсного угля со средним размером частиц 0,9 мкм. Для сопоставления на рис. 2 приведена поляризационная зависимость анода из монолитного графита. Измерения выполнены при температуре электролита 750 °С. Рис. 2 также иллюстрирует методику определения плотности тока при заданном значении поляризации анода. Сопоставление образцов топлив проводилось по значениям плотности тока, достигаемым при поляризации анода $\phi_a = 0,25$ В. Этому значению соответствует приблизительно 40–50 % изменения напряжения на топливной ячейке, когда реализуется режим максимальной мощности.

Из представленных на рис. 2 данных видно, что характер поляризационной зависимости анодного узла с дисперсным антрацитом существенно отличается от поведения поляризации монолитных образцов. На поляризационных кривых для монолитных образцов присутствует нелинейный участок в области малых токов, что обычно связывают с активационными потерями (см. например [1, 3, 23]). При больших токах ход зависимостей близок линейному, что характерно для омических потерь. В случае дисперсного антрацита подобного резкого изменения поляризации на начальном участке не наблюдается. По-видимому, площадь поверхности частиц, на которой идет реакция окисления, больше, что занижает активационные потери. Одновременно существенной становится составляющая потеря, обусловленная сопротивлением на контактах между частицами, о чем свидетельствует

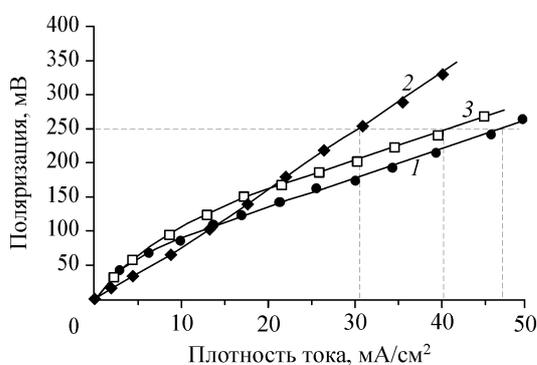


Рис. 2. Поляризационные зависимости анодного узла топливной ячейки. Вид топлива: монолитный антрацит (1), дисперсный антрацит (2), монолитный графит (3).

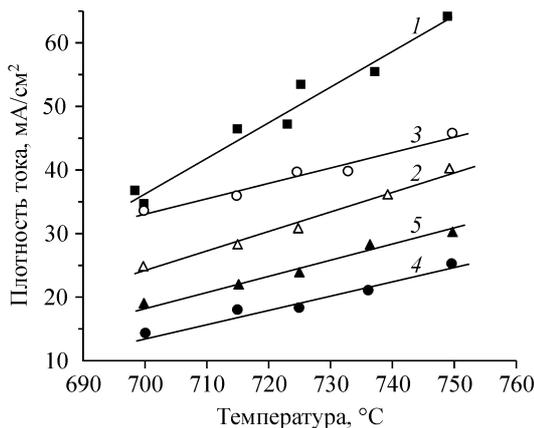


Рис. 3. Температурные зависимости плотности тока при поляризации анодного узла 0,25 В.

Образцы топлива: длиннопламенный уголь, средний размер частиц 2,7 мм (1), графит, монолит (2), антрацит, монолит (3), антрацит, средний размер частиц 2,7 мм (4), антрацит, средний размер частиц 0,9 мм (5).

количественное различие в поляризации монолитного и дисперсного образцов антрацита.

Сопоставление значений плотности тока, достигаемых при

поляризации 0,25 В, для образцов тестируемых топлив приведено на рис. 3. Данные представлены в виде температурных зависимостей, позволяющие также оценить влияние температуры электролита на характеристики анодного узла. Влияние размера частиц дисперсного топлива рассмотрено на примере антрацита. На рис. 3 приведены результаты измерений, полученные для образцов со средним размером частиц 0,9 и 2,7 мм.

Сопоставление температурных зависимостей плотности тока для образцов топлив позволяет выделить следующие закономерности. Максимальные значения плотности тока характерны для дисперсного образца длиннопламенного угля. Для этого типа топлива достигается и максимальный эффект, обусловленный изменением температуры электролита. При увеличении температуры от 700 до 750 °C плотность тока возрастает в 1,7 раза. Более низкие значения плотности тока демонстрируют образцы антрацита и графита. Влияние материала топлива проявляется также в различии значений потенциала анодного узла при разомкнутой цепи ячейки. Наибольшее значение потенциала $E_0 = 1,05$ В было зарегистрировано для образца длиннопламенного угля. Далее, в порядке убывания, следуют антрацит и графит.

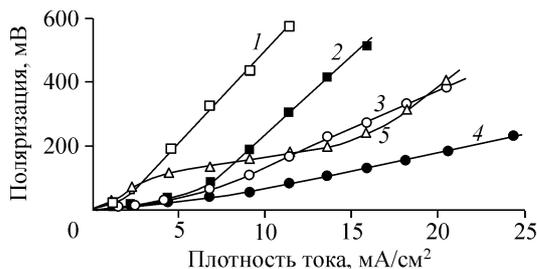
Результаты измерений, представленные на рис. 3, показывают, что влияние размера частиц дисперсного топлива на достигаемые значения плотности тока незначительно. Так, при вариации среднего размера частиц от 0,9 до 2,7 мм в случае антрацита изменение плотности тока не превышает 30 %. Тем не менее, максимальные значения плотности тока получены для образца дисперсного антрацита со средним размером частиц 0,9 мм.

2.2. Катодный узел топливной ячейки

В соответствии с известными представлениями [1, 9, 15, 18, 23] последовательность диффузионных и электрохимических процессов в катодном узле топливной ячейки с электролитом из расплава карбонатов сводится к реализации реакции (1), которая обеспечивает восполнение ионов CO_3^{2-} в электролите. Состав смеси газов реагентов (кислород и углекислый газ), подаваемой в катодный объем, является одним из ключевых параметров, определяющих потенциал катода и величину его поляризации при протекании тока через ячейку.

На рис. 4 представлены результаты измерений поляризации катодного узла топливной ячейки как функции плотности тока, протекающего через ячейку. В качестве топливного материала в анодном узле использовался монолитный графит. На рисунке демонстрируются поляризационные зависимости, полученные при различном соотношении газов в смеси ($Q(\text{CO}_2)/Q(\text{O}_2) = 2, 0,5, 0,2$ и 0) при

Рис. 4. Поляризационные зависимости катодного узла топливной ячейки. Соотношения газов в смеси $Q(\text{CO}_2)/Q(\text{O}_2)$: 2 (1), 0,5 (2), 0,2 (3), 0,1 (4), 0 (5). Общий расход смеси $Q = 1,1 \text{ см}^3/\text{с}$.



сохранении общего расхода $Q = 1,1 \text{ см}^3/\text{с}$. Видно, что с уменьшением содержания углекислого газа в смеси поляризация катодного узла снижается.

Необходимо отметить, что при нулевом содержании углекислого газа в смеси изменение поляризации при протекании тока через ячейку существенно ниже значений, наблюдаемых в составе смеси, соответствующих стехиометрическим коэффициентам реакции (1).

Влияние соотношения газов в смеси на величину напряжения разомкнутой цепи топливной ячейки демонстрируется на рис. 5, а. Видно, что при увеличении содержания углекислого газа напряжение на ячейке увеличивается, приближаясь к значению $\sim 1 \text{ В}$. Поскольку потенциал анодного узла при этом остается без изменения, то наблюдаемый эффект полностью определяется изменением потенциала катода.

Иная закономерность имеет место при протекании тока через ячейку. На рис. 5, б значения плотности тока, достигаемые при поляризации катодного узла $0,25 \text{ В}$, представлены как функция соотношения газов в смеси. Видно, что с уменьшением содержания углекислого газа плотность тока возрастает и достигает максимума при значениях $Q(\text{CO}_2)/Q(\text{O}_2) \sim 0,1$. В соответствии с данными, представленными на рис. 4 и рис. 5, б, даже при нулевом содержании углекислого газа значение

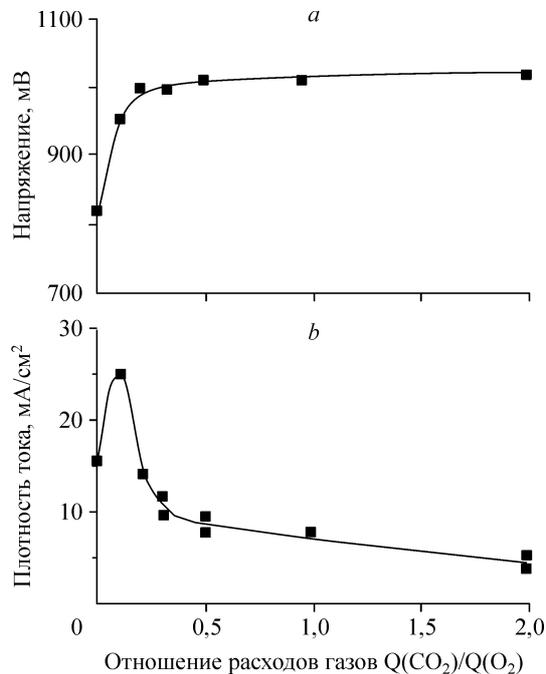


Рис. 5. Зависимости напряжения разомкнутой цепи топливной ячейки (а) и плотности тока при поляризации катодного узла $0,25 \text{ В}$ (б) от соотношения газов в смеси. Общий расход смеси $Q = 1,1 \text{ см}^3/\text{с}$.

плотности тока выше, чем при стехиометрическом составе смеси. Аналогичная закономерность наблюдалась при изменении общего расхода смеси Q в интервале $0,3-3 \text{ см}^3/\text{с}$.

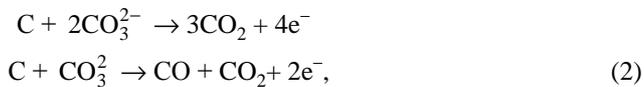
2.3. Топливная ячейка

На рис. 6 приведены вольтамперная характеристика топливной ячейки и расчетные значения удельной мощности, достигаемые при соответствующих значениях плотности тока. В качестве топлива использовался длиннопламенный уголь со средним размером частиц 2,7 мм. Содержание углекислого газа в смеси, подаваемой в катодный узел, составляла величину $Q(\text{CO}_2)/Q(\text{O}_2) \sim 0,1$. Для сопоставления результатов измерений на рисунке представлены данные работы [2], полученные для образца топливной ячейки, в качестве топлива в которой использовалась сажа.

Видно, что даже для такого, относительно простого архитектурного исполнения топливной ячейки, достигаются высокие значения удельных характеристик (плотность тока $140 \text{ мА}/\text{см}^2$ и удельная мощность $70 \text{ мВт}/\text{см}^2$). Полученный результат подтверждает возможность использования угля в качестве топлива с достаточно большим размером частиц.

3. ОБСУЖДЕНИЕ

При замыкании внешней цепи топливной ячейки через нагрузку протекает ток, совершая полезную работу. Изменение напряжения на ячейке и достигаемые значения плотности тока и удельной мощности определяются электродными процессами. Протекание реакции (1) на катоде обеспечивает восполнение ионов CO_3^{2-} в электролите [1, 9, 15, 18, 23]. На аноде, в случае использования чистого углерода, основными реакциями являются [1, 2, 15]



в результате которых происходит электрохимическое окисление углерода с передачей электронов. При использовании топлив, содержащих газообразный водород, необходимо также учитывать реакцию окисления водорода $\text{H}_2 + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2\text{e}^-$.

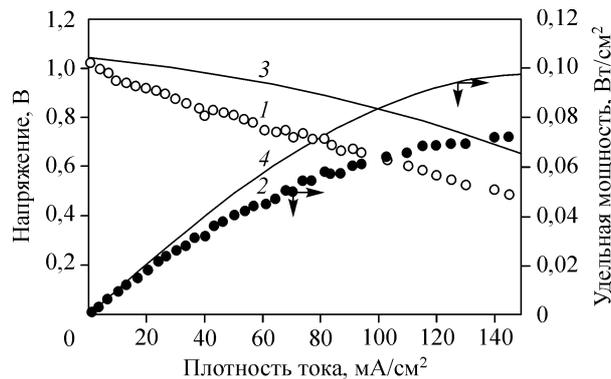


Рис. 6. Зависимости напряжения на топливной ячейке (1, 3) и удельной мощности (2, 4) от плотности тока при температуре $800 \text{ }^\circ\text{C}$.

Топливо — длиннопламенный уголь, средний размер частиц 2,7 мм (1, 2), сажа, данные работы [2], (3, 4).

Исследуемые образцы топлив являются сложными углеводородными системами, различающимися как по составу органических веществ, так и по общему соотношению элементов, в частности, по соотношению количества атомов водорода и углерода. Скорость электрохимического окисления топлив определяется последовательностью процессов разложения и окисления углеводородов и зависит от конкретного типа присутствующих углеводородных комплексов, их химической и физической формы. В этой связи обращает на себя внимание обнаруженная закономерность во влиянии материала топлива на достигаемые значения плотности тока (см. рис. 3). Результаты экспериментов показывают, что максимальные значения плотности тока зарегистрированы для образца длиннопламенного угля. Далее в порядке убывания следуют монолитные образцы антрацита и графита. С точки зрения элементного состава в ряду исследуемых топливных материалов длиннопламенный уголь характеризуется наибольшим содержанием водорода [24]. Подобная корреляция поляризационных характеристик твердых углеводородов с содержанием в них водорода отмечена в работе [21]. Предполагалось, что данная закономерность обусловлена тем, что при увеличении содержания водорода атомы углерода связаны слабее и легче вступают в реакцию окисления. При увеличении содержания водорода процесс пиролиза при нагреве происходит более интенсивно. Это приводит к разрыхлению материала и увеличению удельной поверхности, что также способствует возрастанию скорости окисления.

Примеры результатов измерений, представленных на рис. 3, показывают, что при использовании дисперсного топлива имеет место снижение удельных характеристик по сравнению с монолитным образцом. При вариации размера частиц (от 0,9 до 2,7 мм для антрацита), изменение плотности тока незначительно. Среди возможных факторов, обуславливающих данный эффект, можно отметить следующее. Увеличение поверхности взаимодействия с электролитом в случае дисперсного топлива может компенсироваться потерями, возникающими на контактах между частицами. Тем не менее, измельчение частиц приводит к увеличению плотности тока. Достигаемые значения плотности тока для образца со средним размером частиц 0,9 мм выше, чем для образца с более крупными частицами (средний размер 2,7 мм). Принудительное сдавливание частиц непосредственно в процессе измерений также приводит к увеличению плотности тока, регистрируемого при заданном значении поляризации. Поскольку ожидаемым эффектом сдавливания является снижение контактного сопротивления между частицами, то полученный результат свидетельствует в пользу предположения о влиянии потерь на межчастичных контактах на поляризацию дисперсных топливных материалов.

При исследовании поляризационных характеристик катодного узла ячейки с твердым топливом получен результат, отличающийся от данных, полученных для водородных топливных элементов с электролитом на расплаве карбонатов (см., например, [1]). В случае разомкнутой цепи поляризация катода и, как следствие, напряжение на ячейке определяются парциальным давлением компонентов в смеси газов-реагентов [3]. Поэтому в соответствии с реакцией (1) максимальное значение напряжения разомкнутой цепи топливной ячейки достигается при стехиометрическом составе смеси (см. рис. 5, *a*), что согласуется с данными для водородных топливных элементов. Однако в нагруженном состоянии, при протекании тока в ячейке с твердым топливом, имеет место иная закономерность при влиянии состава газовой смеси на поляризацию катодного узла (см. рис. 4 и 5, *b*). С уменьшением содержания углекислого газа в смеси поляризация катодного узла снижается, и соответственно плотность тока, достигаемая при заданном значении поляризации, возрастает. Даже при нулевом содержании углекислого газа в смеси значение плотности тока выше, чем при стехиометрическом составе. В результате

на зависимости плотности тока от состава смеси наблюдается максимум, соответствующий низким значениям содержания углекислого газа.

Для объяснения полученных закономерностей необходимо принять во внимание следующее. При протекании тока в ячейке величина поляризации катодного узла определяется кинетикой процессов и, в частности, растворением газов реагентов в электролите и их диффузией в область контакта токового коллектора с электролитом, где и происходит электрохимический процесс. Углекислый газ обладает более высокой растворимостью в расплаве карбонатов щелочных металлов по сравнению с кислородом [25, 26]. Скорость диффузии определяется парциальным давлением каждого из компонентов смеси. Следовательно, при увеличении содержания углекислого газа в смеси снижается парциальное давление кислорода. Как результат, можно ожидать снижения скорости поступления молекул кислорода в зону реакции и увеличения поляризации катода при протекании тока через ячейку (см. рис. 4).

На анодном узле при использовании твердых углеводородов реализуются реакции окисления углерода (2). В результате количество образующихся оксидов углерода больше, чем в случае водородных топливных элементов на расплаве карбонатов [18]. Оксиды углерода поступают в электролит. При насыщении электролита растворенными газами образуются пузыри, которые при всплывании удаляются из анодной области. Однако можно допустить, что часть молекул оксида углерода может диффундировать в область катода и участвовать в реакции (1) с образованием ионов. Этим можно объяснить наблюдаемый низкий уровень поляризации катода даже при нулевом содержании углекислого газа в смеси (см. рис. 4). Необходимо отметить, что еще в работах, посвященных топливным элементам с электролитом из карбоната натрия, но в его твердом состоянии, принималось, что именно диффузия продуктов анодных реакций окисления топлива обеспечивала реализацию электрохимических процессов на катоде [3, 27].

Однако содержания растворенных в электролите оксидов углерода, а также скорости их поступления, по-видимому, недостаточно, чтобы обеспечить минимальный уровень поляризации катода. Необходим дополнительный источник поступления газа–реагента в область протекания электрохимического процесса. Это достигается при малых содержаниях углекислого газа в смеси (см. рис. 4 и 5, *b*).

На основе приведенных рассуждений можно сделать вывод, что имеет место взаимозависимость катодных и анодных процессов. К этим процессам относятся: растворение газов–реагентов в электролите, их диффузия и взаимодействие с образованием ионов в катодной области, образование и растворение оксидов углерода в электролите в анодной области, их диффузия к катоду, а также конкурирующий процесс образования и удаления газовых пузырей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе проведена апробация схемного решения топливной ячейки со свободным электролитом из расплава карбонатов, обеспечивающего реализацию процесса прямого электрохимического окисления угля.

Получены экспериментальные данные, позволяющие охарактеризовать влияние температуры, типа и состава топлива на значения параметров топливных ячеек. Отмечена корреляция удельных характеристик твердого топлива и содержания в них водорода. Максимальные удельные характеристики достигнуты для длинно-пламенного угля с высоким содержанием водорода. Показано, что при увеличении температуры в диапазоне 700–750 °С плотность тока увеличивается почти в 2 раза. Эффект увеличения плотности тока при уменьшении размера частиц от 2,7

до 0,9 мм не превышает 30 %. Сделан вывод о существенном влиянии потерь на межчастичных контактах на величину поляризации дисперсных топливных материалов.

Выполнены исследования по влиянию состава смеси газов–реагентов на поляризационные характеристики катодного узла топливной ячейки с электролитом из расплава карбонатов. Показано, что максимальные значения напряжения разомкнутой цепи, генерируемого ячейкой, достигаются при соотношении кислорода и углекислого газа в смеси, соответствующем стехиометрическим коэффициентам реакции. Однако максимальные значения плотности тока, достигаемые при заданном значении поляризации катодного узла топливной ячейки, получены при пониженных значениях содержания углекислого газа. Отмечено, что даже при нулевом содержании углекислого газа в смеси изменение поляризации катода при протекании тока через ячейку существенно ниже значений, наблюдаемых при стехиометрическом составе смеси. Высказано предположение, что обнаруженный эффект обусловлен взаимозависимостью процессов, протекающих в катодном и анодном узлах топливной ячейки. В ряду катодных процессов, определяющих поляризацию, лимитирующим является процесс поступления молекул кислорода в зону реакции. Предполагается также влияние растворенных в электролите продуктов анодных реакций окисления углерода на характеристики катодного узла топливной ячейки.

Проведены испытания модельного образца топливной ячейки. При использовании дисперсного угля в качестве топлива достигнуты значения плотности тока 140 mA/cm^2 и удельной мощности 70 мВ/см^2 . Сделан вывод, что относительная простота технической реализации и демонстрируемые высокие удельные характеристики обеспечивают перспективность практического применения разрабатываемой топливной ячейки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Recent trends in fuel cell science and technology** / Ed. by S. Basu. India, New Delhi: Anamaya Publishers, 2007. 375 p.
2. **Cao D., Sun Y., Wang G.** Direct carbon fuel cell: fundamentals and recent developments // *J. Power Sources*. 2007. Vol. 167. P. 250–257.
3. **Justi E.W., Winsel A.W.** Fuel Cells. Wiesbaden: Franz Steiner Verlag GmbH, 1962. 480 p.
4. **Fuel cell systems** / Ed. by L.J.M.J. Blomen and M.N. Mugerwa. New York: Plenum Press, 1993. 614 p.
5. **Jacques W.W.** Method of converting potential energy of carbon into electrical energy. US Patent No 555511, 1896. March, 3.
6. **Howard H.C.** Direct generation of electricity from coal and gas (Fuel cells) // *Chemistry of coal utilization*. Ed. Lowry, New York: J. Wiley and Sons, 1945. Vol. 2. Ch. 35. 1868 p.
7. **Liebhafsky H.A., Cairns E.J.** Fuel cells and fuel batteries: A guide to their research and development, New York: J. Wiley and Sons. 1968. 692 p.
8. **Pointon K., Lakeman B., Irvine J. et al.** The development of a carbon–air semi fuel cell // *J. of Power Sources*. 2006. Vol. 162, Iss. 2. P. 750–756.
9. **Handbook of fuel cells: fundamentals, technology, applications** / Ed. by W. Vielstich, H.A. Gasteiger, A. Lamm. New York: J. Wiley & Sons, 2003. 439 p.
10. **Gur T.M., Huggins R.A.** Direct electrochemical conversion of carbon to electrical energy in a high temperature fuel cell // *J. of Electrochemical Society*. 1992. Vol. 139. P. 95–97.
11. **Horita T., Sakai N., Kawada T. et al.** An investigation of anodes for direct-oxidation of carbon in solid oxide fuel cell // *J. of Electrochemical Society*. 1995. Vol. 142. P. 2621–2624.
12. **Zecevic S., Patton E. M., Parhami P.** Carbon–air fuel cell without a reforming process. *Carbon*, 2004. Vol. 42. P. 1983–1993.
13. **Zecevic S., Patton E. M., Parhami P.** Direct electrochemical power generation from carbon in fuel cells with molten hydroxide electrolyte // *Chemical Engng. Communications*. 2005. Vol. 192. P. 1655–1670.
14. **Peelen W.H.A., Olivry M., Au S.F. et al.** Electrochemical oxidation of carbon in a 62/38 mol % Li/K carbonate melt // *J. of Appl. Electrochemistry*. 2000. Vol. 30. P. 1389–1395.
15. **Cherepy N.J., Krueger R., Fiet K.J. et al.** Direct conversion of carbon fuels in a molten carbonate fuel cell // *J. of Electrochemical Society*. 2005. Vol. 152. P. 80–87.

16. Galasiu I., Galasiu R., Thonstad J. Electrochemistry in nonaqueous solutions / Ed. by K. Izutsu. Wiley-VCH. 2002. P. 461–591.
17. Molten salt techniques / Ed. by D.G. Lovering Gale R.J. New York: Plenum Press. 1983. Vol. 1. P. 55–78.
18. Selman J.R. Molten carbonate fuel cells (MCFCs) // Energy. 1986. Vol. 11, Iss. 1-2. P. 153–208.
19. Sorensen B. Hydrogen and fuel cells. London: Elsevier AP. 2005. 387 p.
20. Nakoryakov V.E., Predtechenskiy M.R. Fuel cells on molten carbonates for power engineering // J. of Engng Thermophysics. 2002. Vol. 11. P. 1–6.
21. Предтеченский М.Р., Варламов Ю.Д., Бобренко О.Ф. и др. Топливные элементы с прямым электрохимическим окислением угля // ДАН. 2009. Т. 426, № 6. С. 758–761.
22. Yuh C.Y., Farooque M. Carbonate fuel cell materials // Advanced materials & Processes. 2002. Vol. 160. P. 31–34.
23. Appleby A.J., Foulkes F.R. Fuel cell handbook. New York: Van Nostrand Reinhold, 1989. 762 с.
24. Матвеева И.И., Новицкий Н.В., Вдовиченко В.С. Энергетическое топливо СССР / Справочник. Москва: Энергия, 1979. 128 с.
25. Claes P., Moyaux D., Peeters D. Solubility and solvation of carbon dioxide in the molten $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ (43.5:31.5:25.0 mol-%) eutectic mixture at 973 K I. Experimental Part // European J. of Inorganic Chemistry. 1999. No. 4. P. 583–588.
26. Frangini S., Scaccia S. Sensitive determination of oxygen solubility in alkali carbonate melts // J. Electrochem. Soc. 2004. Vol. 151, Iss. 8. P. A1251–A1256.
27. Justi E.W. Seventy years fuel cell research // Brit. J. Appl. Phys. 1963. Vol. 14. P. 840–853.

Статья поступила в редакцию 27 мая 2009 г.